

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :

D01F 2/00

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/27035

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

6. September 1996 (06.09.96)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/AT95/00133

(22) Internationales Anmeldedatum:

26. Juni 1995 (26.06.95)

(30) Prioritätsdaten:

A 783/95

9. Mai 1995 (09.05.95)

AT

(71) Anmelder: LENZING AKTIENGESELLSCHAFT [AT/AT];  
Werkstrasse 2, A-4860 Lenzing (AT).(72) Erfinder: KALT, Wolfram; Waldstrasse 27/7, A-4860 Lenzing  
(AT). MÄNNER, Johann; Bach 97, A-4852 Weyregg  
(AT). NIGSCH, Arnold; Raggalerstrasse 139, A-6713  
Ludesch (AT). FIRGO, Heinrich; Oberstadtgras 7/4, A-  
4840 Vöcklabruck (AT). HAGER, Christian; Haidach 22,  
A-4863 Seewalchen (AT). SCHKORWAGA, Wolfgang,  
Helmuth; Waldweg 3, A-4864 Attersee (AT).(74) Anwalt: SCHWARZ, Albin; Kopecky & Schwarz, Wipplinger-  
strasse 32/22, A-1010 Wien (AT).(81) Bestimmungsstaaten: AM, AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA,  
CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IS, JP,  
KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LU, LV, MD, MG,  
MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,  
SK, TJ, TT, UA, UZ, VN, ARIPO Patent (KE, MW, SD,  
SZ, UG), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES,  
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent  
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD,  
TG).**Veröffentlicht***Mit internationalem Recherchenbericht.**Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen  
Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen  
eintreffen.**Vor Ablauf der nach Artikel 21 Absatz 2(a) zugelassenen  
Frist auf Antrag des Anmelders.*

(54) Title: PROCESS FOR MANUFACTURING CELLULOSE MOULDED BODIES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG CELLULOSISCHER FORMKÖRPER

**(57) Abstract**

The invention concerns a process for manufacturing cellulose moulded bodies in which a suspension of cellulose in an aqueous solution of a tertiary amine oxide is converted to a mouldable solution which is extruded using a shaping tool and introduced into a regeneration bath. The process is characterised by the fact that at least a portion of the materials in the apparatus and pipes used for transporting and processing the solution and in contact with the mouldable solution contains at least one element from the group titanium, zirconium, chromium and nickel in elemental form or in the form of compounds, to a depth of at least 0.5  $\mu\text{m}$ , preferably more than 1.0  $\mu\text{m}$ , and in a proportion of at least 90 %; the rest of the composition must not contain any of the elements copper, molybdenum, tungsten or cobalt. By using specific elements and compounds in this way, it is possible to prevent or limit exothermic decomposition reactions in the cellulose solution.

**(57) Zusammenfassung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung cellulosischer Formkörper, bei welchem eine Suspension von Cellulose in einer wässrigen Lösung eines tertiären Aminoxides in eine formbare Lösung übergeführt wird, die durch ein Formgebungswerkzeug extrudiert und in ein Fällbad geführt wird. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß zumindest ein Teil der mit der formbaren Lösung in Kontakt befindlichen Materialien in Apparaten und Rohrleitungen zum Transport und zur Verarbeitung der Lösung bis zu einer Tiefe von zumindest 0,5  $\mu\text{g(m)m}$ , vorzugsweise größer als 1  $\mu\text{m}$  zu mindestens 90 % zumindest ein Element aus der Gruppe von Titan, Zirkonium, Chrom und Nickel in elementarer Form und/oder in Form von Verbindungen enthält, mit der Maßgabe, daß die restliche Zusammensetzung keines der Elemente Kupfer, Molybdän, Wolfram oder Kobalt enthält. Durch den erfindungsgemäßen Einsatz bestimmter Elemente und Verbindungen können das Entstehen und das Ausmaß von exothermen Abbaureaktionen in der Celluloselösung hintangehalten werden.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauritanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

## VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG CELLULOSISCHER FORMKÖRPER

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung cellulosischer Formkörper, bei welchem eine Suspension von Cellulose in einer wässrigen Lösung eines tertiären Aminoxides in eine formbare Lösung übergeführt wird, die durch ein Formgebungswerkzeug extrudiert und in ein Fällbad geführt wird.

In den letzten Jahrzehnten wurden bedingt durch die Umweltproblematik des bekannten Viskoseverfahrens zur Herstellung cellulosischer Fasern intensive Anstrengungen unternommen, alternative, umweltfreundlichere Verfahren zur Verfügung zu stellen. Als eine besonders interessante Möglichkeit hat sich dabei in den letzten Jahren herauskristallisiert, Cellulose ohne Ausbildung eines Derivates in einem organischen Lösungsmittel aufzulösen und aus dieser Lösung Formkörper zu extrudieren. Solcherart ersponnene Fasern erhielten von der BISFA (The International Bureau for the Standardization of man made fibers) den Gattungsnamen Lyocell zugeteilt, wobei unter einem organischen Lösungsmittel ein Gemisch aus einer organischen Chemikalie und Wasser verstanden wird.

Es hat sich herausgestellt, daß sich als organisches Lösungsmittel insbesondere ein Gemisch aus einem tertiären Aminoxid und Wasser hervorragend zur Herstellung von Lyocell-Fasern bzw. anderen Formkörpern eignet. Als Aminoxid wird dabei vorwiegend N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO) verwendet. Andere geeignete Aminoxide sind in der EP-A 0 553 070 geoffenbart. Verfahren zur Herstellung cellulosischer Formkörper aus einer Lösung der Cellulose in einem Gemisch aus NMMO und Wasser sind z.B. in der US-PS 4,246,221 geoffenbart. Solcherart hergestellte Fasern zeichnen sich durch eine hohe Faserfestigkeit im konditionierten sowie im nassen Zustand, einen hohen Naßmodul und eine hohe Schlingenfestigkeit aus.

-2-

Ein Problem bei der Herstellung von cellulosischen Formkörpern durch Auflösung der Cellulose in einem Gemisch aus NMMO und Wasser besteht in der Stabilisierung der solcherart erhaltenen formbaren Lösungen. Es hat sich nämlich gezeigt, daß beim Auflösen der Cellulose in NMMO ein Abbau der Cellulose eintritt, der bei längerer thermischer Belastung der Lösung bei Temperaturen über 100°C zu einer unerwünschten Abnahme des Polymerisationsgrades der Cellulose sowie zur Bildung niedermolekularer Abbauprodukte führt.

Zusätzlich weisen Aminoxide, und insbesondere auch NMMO, eine begrenzte Thermostabilität auf, die in Abhängigkeit von der Struktur variiert. Das Monohydrat des NMMO schmilzt bei Temperaturen von ca. 72°C, die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 172°C. Erhitzt man das Monohydrat, so treten bei Temperaturen ab 120/130°C starke Verfärbungen auf. Solche Temperaturen sind bei Verfahren zur Herstellung cellulosischer Formkörper durchaus üblich. Ab 175°C treten stark exotherme Reaktionen auf, die einen explosionsartigen Verlauf nehmen können. Im Zuge dieser Reaktionen wird NMMO thermisch vor allem zu N-Methyl-Morpholin, Morpholin, Formaldehyd und CO<sub>2</sub> abgebaut.

Da die sich bildenden Verbindungen bei den herrschenden Temperaturen im wesentlichen gasförmig sind, entstehen beim exothermen Abbau von NMMO hohe Drücke, die zur Beschädigung von Apparateteilen führen können.

Es ist bekannt, daß der Abbau der Cellulose in Lösungen in NMMO sowie der thermische Abbau des NMMO eindeutig zusammenhängen. Tatsächlich herrscht jedoch heute noch nicht Klarheit über die tatsächlichen Mechanismen dieser unerwünschten Erscheinungen.

Allerdings wurden mehrfach die Ursachen für die manchmal plötzlich eintretenden Abbauerscheinungen untersucht und dabei insbesondere festgestellt, daß Metalle in der formbaren Lösung offensichtlich die Zersetzungstemperaturen des NMMO

-3-

herabsetzen. Solche Ergebnisse sind unter anderem in einem Artikel von BUIJTENHUIS et al., Papier 40 (1986) 12, 615-618 aufgeführt. Es zeigt sich, daß vor allem Eisen und Kupfer die Zersetzung von NMMO beschleunigen. Aber auch andere Metalle, wie z.B. Nickel oder Chrom zeigen gemäß dieser Veröffentlichung einen negativen Effekt. Diese Effekte werden vor allem auf Spuren von aus den Metallen gebildeten Metallionen zurückgeführt.

Es wurden auch schon zahlreiche Vorschläge zur Stabilisierung der formbaren Lösung der Cellulose in NMMO/Wasser veröffentlicht. Die meisten dieser Vorschläge, z.B. die EP-A 0 047 929, die PCT-WO 83/04415 oder die österreichische Patentanmeldung A 1857/93 beschäftigen sich mit der Zugabe von gewissen, die Abbaureaktionen sowohl der Cellulose als auch des Aminoxides verlangsamenden chemischen Substanzen zum Prozeß.

In der EP-A 0 356 419 wurde ein Verfahren vorgestellt, mittels dem einstufig auf kontinuierliche Weise aus einer Suspension der Cellulose in einem wäßrigen tertiären Aminoxid eine formbare Lösung erhalten werden. Da dieses Verfahren sehr schnell arbeitet, können auf diese Weise thermische Abbaureaktionen bei der Lösungsherstellung minimiert werden.

Trotzdem muß die formbare Lösung zumeist vor dem Verspinnen noch durch Rohrleitungen transportiert werden oder z.B. in Pufferbehältern zwischengelagert werden, um Differenzen zwischen der Versorgung mit neuer Lösung und der Nachfrage vom Spinnapparat ausgleichen zu können. Insbesondere an Stellen dieser Rohrleitungen und Apparate, an denen ein Stillstand der formbaren Lösung oder ein Weiterbewegen mit nur geringer Geschwindigkeit erfolgt, ist ein hohes Risiko von Abbaureaktionen gegeben.

In der PCT-WO 94/02408 als auch in der PCT-WO 94/08162 wird beschrieben, daß in den dort veröffentlichten Apparaten Edelstahl ohne nähere Spezifikation eingesetzt wird.

Die PCT-WO 94/28210 beschreibt den Einsatz von Edelstahl mit dem AISI-Code 430 für eine Lochplatte einer Spinndüse sowie Edelstahl gemäß AISI-Code 304 für die seitlichen Wände dieser Spinndüse.

Unter "Edelstahl" oder "nicht rostender Stahl" bezeichnet man in der Literatur Eisenbasiswerkstoffe, die durch Zugabe anderer Metalle, insbesondere Chrom, aber auch z.B. Molybdän oder Nickel erhöhte Korrosionsbeständigkeit aufweisen. Dies wird zum Großteil auf die Ausbildung von schützenden Oxidschichten der zugegebenen Metalle zurückgeführt, die die Oberfläche des Werkstoffes passivieren. Durch die Anwesenheit der Legierungskomponenten wird somit eine zusätzliche Passivierung der Werkstoffoberfläche bewirkt und gleichzeitig die Korrosion des zumeist im Überschuß vorliegenden Grundmetalles Eisen in gewissem Ausmaß zurückgehalten.

Die Zusammensetzungen der geläufigen Edelstähle sind in verschiedenen Normen spezifiziert, so z.B. in den AISI Codes der American Iron and Steel Institute, die z.B. in KIRK-OTHMER, Encyclopedia of Chemical Technology, 2nd Edition (1969), Volume 18, Seiten 789 ff. aufgeführt sind, oder in den DIN-Standards, die in STAHLSCHLÜSSEL 1986 (Verlag Stahlschlüssel Wegst GmbH) aufgelistet sind.

In Untersuchungen der Anmelderin wurde nun festgestellt, daß trotz des Einsatzes von Edelstahl thermische Abbaureaktionen der Cellulose und des Aminoxides nicht ausgeschlossen werden können.

Die vorliegende Erfindung stellt sich die Aufgabe, im Verfahren zur Herstellung cellulosischer Formkörper aus einer Lösung der Cellulose in einer Mischung aus einem tertiären Aminoxid und Wasser Maßnahmen zur Minimierung der oben angeführten Abbaureaktionen und zur Vermeidung der erwähnten katalytischen Effekte zu treffen.

-5-

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß zumindest ein Teil des mit der formbaren Lösung in Kontakt befindlichen Materials von Apparaten und Rohrleitungen zum Transport und zur Verarbeitung der Lösung bis zu einer Tiefe von zumindest  $0,5\text{ }\mu\text{m}$ , vorzugsweise größer als  $1\text{ }\mu\text{m}$ , gerechnet von der Oberfläche, zu mindestens 90% zumindest ein Element aus der Gruppe von Titan, Zirkonium, Chrom und Nickel in elementarer Form und/oder in Form von Verbindungen enthält, mit der Maßgabe, daß der Rest des Materials keines der Elemente Kupfer, Molybdän, Wolfram oder Kobalt enthält.

Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, daß an der Oberfläche der mit der formbaren Lösung in Kontakt befindlichen Werkstoffe Zersetzungsreaktionen eintreten können, die durch den Werkstoff selbst katalysiert werden, und daß es daher möglich ist, Werkstoffoberflächen zur Verfügung zu stellen, die beim Kontakt mit der formbaren Lösung die oben angeführten katalytischen Effekte nicht aufweisen und daher thermische Abbaureaktionen weder induzieren noch beschleunigen.

Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß mit dem Einsatz von Elementen bzw. Verbindungen in lösungsberührenden Anlagenteilen entsprechend der erfindungsgemäßen Zusammensetzung thermische Abbaureaktionen der Lösung minimiert werden können, d.h. daß die Abbaureaktionen in den formbaren Lösungen, welche die erfindungsgemäß zusammengesetzten Oberflächen umspülen, nicht wesentlich schneller oder heftiger einsetzen als in Lösungen, die mit keinem technischen Werkstoff in Kontakt stehen. Insbesondere zeigen sich durch die erfindungsgemäßen Maßnahmen deutlich bessere Effekte im Vergleich zu aus dem Stand der Technik bekannten Materialien, wie z.B. Edelstählen gemäß den AISI-Codes 304 und 410.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Elemente bzw. Verbindungen sind somit nicht nur korrosionsbeständig, sodaß im wesentlichen kein Eintritt von Metallspuren oder Spuren von

-6-

Metallionen in die formbare Lösung erfolgt, sondern weisen darüberhinaus die bei herkömmlichem Edelstahl beobachteten katalytischen Effekte nicht auf. Die erfindungsgemäß in lösungsberührenden Teilen eingesetzten Elemente bzw. Verbindungen werden daher zum Zwecke der Unterscheidung von anderen Werkstoffen, an denen katalytische Effekte beobachtet werden können, im folgenden als im wesentlichen "nichtkatalytisch" bezeichnet.

Es hat sich überraschenderweise herausgestellt, daß aus dem Bereich bekannter Werkstoffe oder Werkstoffkomponenten nur eine relativ kleine Auswahl an Elementen bzw. Verbindungen die in bezug auf die formbare Lösung nichtkatalytischen Effekte zeigt. Diese Elemente stammen überraschenderweise aus verschiedensten Gruppen des Periodensystems der chemischen Elemente. Es wurde nämlich gefunden, daß Elemente aus der gleichen Gruppe des Periodensystems in bezug auf die Stabilisierung der formbaren Lösung vollkommen unterschiedliche Effekte aufweisen.

So erweist sich z.B. Chrom in elementarer Form oder in Form von Verbindungen bzw. als wesentlicher Bestandteil eines Werkstoffes als nichtkatalytisch, während das in der gleichen Gruppe des Periodensystems stehende Molybdän, welches als eine die Korrosionsbeständigkeit erhöhende Legierungskomponente bekannt ist, in Kontakt mit formbaren Lösungen das Eintreten von exothermen Reaktionen deutlich beschleunigt.

Sehr negative Effekte in bezug auf exotherme Reaktionen zeigen z.B. auch die in anderen Gebieten der chemischen Verfahrenstechnik oft in elementarer Form bzw. in Form von Verbindungen eingesetzten Elemente Kobalt und Wolfram.

Überraschend ist in dieser Hinsicht auch, daß z.B. die Elemente Chrom und Nickel, denen in der Literatur (BUJTENHUIS et al. ) ein negativer Einfluß auf die Stabilität der Lösung zugeschrieben wird, im erfindungsgemäßen Verfahren



-7-

hervorragende Ergebnisse in bezug auf exotherme Reaktionen hervorbringen, also offensichtlich keinen negativen Einfluß auf die Lösung aufweisen.

Ein wesentlicher Bestandteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, daß die erfindungsgemäß eingesetzten Elemente bzw. Verbindungen an der Oberfläche der mit der formbaren Lösung in Kontakt befindlichen Materialien eine Schicht von zumindest  $0,5\text{ }\mu\text{m}$ , vorzugsweise jedoch von größer als  $1\text{ }\mu\text{m}$  bilden.

Es ist aus dem Stand der Technik bekannt, daß viele Metalle beim Einsatz als Werkstoff an ihrer Oberfläche Schichten ihrer jeweiligen Oxide bilden, die den Werkstoff gegenüber einem korrosiven Angriff passivieren. Solche Schutzschichten werden z.B. auch, wie bereits weiter oben beschrieben, an der Oberfläche von Edelstahl gebildet. Allerdings sind diese Schichten, wie z.B. in "Korrosion und Korrosionsschutz", Springer Verlag 1985, S.86 beschrieben, nur wenige Moleküllagen, z.B. im Größenbereich von 3-5 nm dick. Wird nun diese extrem dünne Schutzschicht an einer Stelle durchbrochen, kommt es zur Ausbildung eines Lokalelementes und damit zu einem Korrosionsangriff, bei dem gleichzeitig in vermehrtem Ausmaß katalytisch aktive Werkstoffe mit dem Medium in Kontakt kommen.

Durch die Maßgabe des erfindungsgemäßen Verfahrens, die sich als im wesentlichen nichtkatalytischen erweisenden Elemente bzw. Verbindungen in einer Tiefe von zumindest  $0,5\text{ }\mu\text{m}$  einzusetzen, konnten sprunghaft bessere Effekte in bezug auf die Vermeidung von thermischen Zersetzungsreaktionen im Vergleich zu Materialien mit einer geringeren Schutzschichtdicke, z.B. Edelstahl, erreicht werden.

Wesentlich ist auch, daß in der erfindungsgemäß vorgesehenen obersten Schicht zu maximal 10% andere, möglicherweise katalytische Effekte aufweisende Elemente enthalten sind. Besonders vorteilhaft ist es, wenn die Schicht praktisch

-8-

vollständig aus den nichtkatalytischen Elementen besteht und nur Spuren anderer Elemente enthalten sind. Es erweisen sich aber auch Materialmischungen, die z.B. nur zu 90% aus den nichtkatalytischen Elementen bestehen, im erfindungsgemäßen Verfahren als günstig. Die Elemente Kupfer, Molybdän, Wolfram und Kobalt dürfen jedoch in solchen Materialmischungen auf keinen Fall enthalten sein.

Als vorteilhaft hat sich erwiesen, wenn in der erfindungsgemäß vorgesehenen Schicht nicht nur ein nichtkatalytisches Element bzw. eine Verbindung, sondern Mischungen eines nichtkatalytischen Elementes und seiner Verbindungen bzw. auch Mischungen mehrerer nichtkatalytischer Elemente bzw. derer Verbindungen enthalten sind.

In vorteilhafter Weise ist das erfindungsgemäße Verfahren dahingehend ausgestaltet, daß als Verbindungen der nichtkatalytischen Elemente deren Oxide, Carbide, Nitride, Boride und/oder Silicide in den mit der formbaren Lösung in Kontakt stehenden Materialien enthalten sind.

Besonders bevorzugte Verbindungen sind z.B. die Oxide von Chrom, Zirkonium, Titan und Nickel sowie Chromborid, Chromnitrid, Chromcarbid, Titancarbid und Titannitrid.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß der Teil der mit der formbaren Lösung in Kontakt befindlichen Materialien zumindest teilweise schichtförmig aufgebaut ist, wobei die oberste, mit der Lösung in Kontakt befindliche Schicht zu mindestens 90% zumindest eines der nichtkatalytischen Elemente in elementarer Form und/oder in Form von Verbindungen enthält und diese Schicht auf einen Werkstoff, der zu mehr als 10% auch andere Elemente und/oder Verbindungen enthalten kann, aufgebracht ist.

Es hat sich herausgestellt, daß auch dünne, auf Werkstoffe mit negativem Effekt auf die Lösung aufgebrachte Schichten

der nichtkatalytischen Elemente bzw. Verbindungen die Gefahr von thermischen Zersetzungsreaktionen verringern, sofern natürlich die Dicke der Schicht  $0,5 \mu\text{m}$  übersteigt. Diese Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens trägt zur Wirtschaftlichkeit des Verfahrens bei, weil nur geringe Mengen der zum Teil relativ teuren nichtkatalytischen Elemente bzw. Verbindungen benötigt werden und als Basiswerkstoffe für die Beschichtung kostengünstigere Werkstoffe, als beispielsweise Edelstahl, eingesetzt werden können.

Eine weitere vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß die mit der Lösung in Kontakt befindlichen Materialien in jenen Teilen von Apparaten und Rohrleitungen in einer Tiefe von zumindest  $0,5 \mu\text{m}$  das zumindest eine nichtkatalytische Element enthalten, in welchen die formbare Lösung stillsteht oder sich nur mit geringer Geschwindigkeit weiterbewegt.

Besondere Gefahrenherde im Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus Lösungen der Cellulose in tertiären Aminoxiden sind die sogenannten "Toträume", also jene Räume, in denen keine oder praktisch keine Bewegung der formbaren Lösung stattfindet. An diesen Stellen, z.B. in Filtrationsvorrichtungen oder in Absperrvorrichtungen, wie Kugelhähnen u.dgl. weist die Lösung hohe Standzeiten bei erhöhter Temperatur auf, was naturgemäß zu einer erhöhten Gefahr von thermischen Zersetzungsreaktionen führt.

Es hat sich gezeigt, daß das Auftreten von thermischen Zersetzungsreaktionen bereits sehr effizient reduziert werden kann, wenn lediglich in diesen Stellen Schichten aus den nichtkatalytischen Elementen bzw. Verbindungen eingesetzt werden. Dies ermöglicht einen besonders wirtschaftlichen Einsatz der nichtkatalytischen Stoffe.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung wird weiters durch die Verwendung von zumindest einem Element aus der Gruppe von Titan, Zirkonium, Chrom und Nickel in elementarer Form

und/oder in Form von Verbindungen in mit einer formbaren Lösung der Cellulose in einem Gemisch aus einem tertiären Aminoxid und Wasser in Kontakt stehenden Materialien von Apparaten und Rohrleitungen in einem Anteil von zumindest 90% bis zu einer Tiefe von zumindest  $0,5\text{ }\mu\text{m}$ , vorzugsweise von größer als  $1\text{ }\mu\text{m}$  gelöst.

Die Erfindung wird mit den folgenden Beispielen noch näher erläutert, wobei zum Vergleich des Einflusses von verschiedenen Substanzen auf die Induzierung von thermischen Zersetzungsreaktionen formbare Lösungen mit einem Cellulosegehalt von ca. 15% herangezogen wurden.

#### 1) Probenvorbereitung:

Nach dem in der EP-A 0 365 419 beschriebenen Verfahren hergestellte formbare Celluloselösungen der Cellulose in wäbrigem N-methyl-morpholin-N-oxid (NMMO) mit 15% Cellulose und jeweils 500 ppm Gallussäurepropylester (GPE) und 500 ppm Hydroxylamin (bezogen auf Cellulose) als Stabilisatoren wurden im festen, auskristallisierten Zustand in einer Labormühle fein gemahlen.

In die gemahlenen Celluloselösungen wurden jeweils vor Versuchsbeginn homogen die jeweiligen pulverförmigen Metalle bzw. Metallverbindungen verteilt, wobei zur Vereinheitlichung der Oberflächen jeweils ein konstantes Volumen an metallischen Additiven eingesetzt wurde (Berechnung der Masse über die Dichte).

Die Zugabe von pulverförmigen Metallen bzw. Metallverbindungen betrug bei den Versuchen in einem SIKAREX-Ofen  $0,035\text{ cm}^3$  Pulver zu 11,5 g Celluloselösung bzw. bei den gaschromatographischen Versuchen  $7,5 \cdot 10^{-4}\text{ cm}^3$  Pulver zu 200 mg Celluloselösung.

Eine ohne jegliche Zugabe von Metallen bzw. Metallverbindung auf sonst gleiche Weise hergestellte Lösung wurde als Vergleichsprobe zum Ermitteln eines Blindwertes (BW) herangezogen.

-11-

2) Analytische Methoden:

## a) Durchführung der sicherheitskalorimetrischen Versuche im SIKAREX-Ofen:

Die Versuche erfolgten in einem Sikarex Ofen (TSC 512) der Firma SYSTAG, wobei die Proben in einem verschlossenen Druckgefäß mit Glaseinsatz erwärmt wurden.

Als Temperaturprogramm wurde ein step-Experiment der Standard Software gefahren, bei dem zwischen zwei isothermen Stufen (1. Stufe 90°C, 2. Stufe 180°C) sehr langsam aufgewärmt wurde (Heizrate von 6°C/h). Dies ergab im interessierenden Bereich eine dynamische Fahrweise, die hervorragende Reproduzierbarkeit hinsichtlich der Exothermieereignisse lieferte. Während dieser Erwärmung wurde laufend die Temperaturdifferenz zwischen der Temperatur des Heizmantels (TM) und der Temperatur der Probe (TR) gemessen. Die erfaßten Daten wurden auf einem Computer verarbeitet.

## b) Durchführung der gaschromatographischen Versuche:

Die in sog. Vials abgefüllten Proben wurden in einem Headspacesampler (HP 7694) über einen Zeitraum von 5 Stunden einer thermischen Belastung von 120 °C ausgesetzt. Die erste Analyse erfolgte nach 15 min, anschließend wurde in stündlichen Intervallen analysiert.

Bei jeder Analyse wurde das Vial mit 150 kPa He Überdruck beaufschlagt und in der Folge durch Ventilumschaltung in eine, im Sampler befindliche Schleife auf Normaldruck entspannt. Nach einer Equilibrierungsphase und neuerlicher Ventilumschaltung wurden die gasförmigen Produkte in einen Trägergasstrom aus He eingeschaltet, der dann die Gasphase über eine Transferline zu einem Injektor für einen Gaschromatograph bringt. Nach Splitting des Trägergasstromes im Verhältnis 1:70 wurde auf eine Säule (Stabilwax DB + Phenylmethylsilicone deact. Guard Column, Länge 30 m; i.D. [mm]: 0,32; Film [µm]: 0,5) injiziert und ein

-12-

Temperaturprogramm gefahren. Die Detektion erfolgte über einen FID Detektor.

In den stündlichen Analysen wurde die gebildete Menge an N-methyl-morpholin (NMM), welches eines der wesentlichen Zersetzungsprodukte einer NMMO-Lösung ist, gemessen.

### 3) Ergebnisse

Die beiden Meßverfahren liefern charakteristische Kenngrößen:

Versuche im SIKAREX-Ofen:

TM bei  $\Delta 10$ .... ist jene Mantel- (Ofen)-temperatur, bei der aufgrund eines exothermen Verlaufes in der Probe eine um  $10^{\circ}\text{C}$  höhere Temperatur als im Mantel herrscht

Gaschromatographische Versuche:

[NMM]norm..... gibt die auf den Blindwert (BW) normierte Aminbildung der mit einem Additiv (Pulver von Metallen oder Metallverbindungen) versetzten Probe an. Ein Wert von 2 bedeutet z.B. 2-fache Aminbildung im Vergleich zum Blindwert.

Diese Kenngrößen lassen bei den Versuchen deutlich gemeinsame Trends erkennen. So zeigen Abbauversuche mit hohen Stabilitätswerten im SIKAREX-Versuch (z.B. großes TM bei  $\Delta 10$ ) zugleich meist eine sehr geringe Aminbildung. Hingegen wird bei geringer werdenden Stabilitätsdaten zugleich meist ein deutlicher Anstieg in der Aminbildung festgestellt.

Der gemeinsame Gang in den Ergebnissen ermöglicht ein Zusammenfassen von Kenngrößen in kombinierten Sicherheitskennwerten, die in noch deutlicherer Weise den

-13-

Einfluß von Werkstoffen (Additiven) auf Spinnmasse dokumentieren.

Für die folgenden Beschreibungen wurde der folgende Sicherheitskennwert Sk2 (10) formuliert und in den Tabellen dargestellt:

$$\text{Sk2 (10)} = \frac{(\text{TM bei } \Delta 10)}{[\text{NMM}]_{\text{norm}}}$$

Der Sk2 (10)-Wert liefert deutliche Aussagen über die Sicherheitsrelevanz eines Werkstoffes (bzw. dessen katalytische Aktivität) im NMMO-Prozeß, da sich darin das Temperaturverhalten (wann erfolgt eine Exothermie?) und die Bildungstendenz des für fast alle metallisch initiierten Abbaureaktionen maßgeblichen wichtigsten Abbauproduktes NMM wiederfindet.

Je größer der Sk-Wert ist, desto geringer und daher positiver ist der Einfluß des Werkstoffes auf das Medium. Es ist jedoch zu achten, daß Sk-Werte verschiedener Werkstoffe nur dann aussagekräftig gegenübergestellt werden können, wenn die Korngrößen der jeweiligen Werkstoffe und damit die jeweiligen spezifischen Oberflächen möglichst gleich sind.

In den folgenden Tabellen sind die verschiedenen gemessenen Proben unter Angabe der Teilchengröße anhand des ermittelten Sk2 (10)-Wertes gegenübergestellt:

Tabelle 1: Zugabe von kommerziell erhältlichem Metallpulver zu Celluloselösungen:

Additiv	Teilchengröße	Sk2 (10)
- (Blindwert "BW")	-	160,80
Titan	< 149 $\mu\text{m}$	160,40
Chrom	< 149 $\mu\text{m}$	157,55
Nickel	< 149 $\mu\text{m}$	128,49

-14-

Cobalt	< 149 $\mu\text{m}$	62,74
Eisen	< 149 $\mu\text{m}$	50,44
Wolfram	< 149 $\mu\text{m}$	29,71
Molybdän	< 149 $\mu\text{m}$	5,37
Ruthenium	< 74 $\mu\text{m}$	12,29

Tabelle 2: Zugabe von Elementverbindungen in pulverförmiger Form:

Additiv	Teilchengröße	SK2 (10)
- (Blindwert "BW")	-	160,80
Titannitrid	< 10 $\mu\text{m}$	161,72
Chromcarbid	< 44 $\mu\text{m}$	149,14
Chromoxid	~ 1 $\mu\text{m}$	130,25
Chromnitrid	< 44 $\mu\text{m}$	118,80
Chromborid	< 44 $\mu\text{m}$	105,21
Wolframcarbid	< 10 $\mu\text{m}$	60,16
Eisensulfid	< 149 $\mu\text{m}$	52,56
Molybdäncarbid	< 44 $\mu\text{m}$	29,30
Wolframsulfid	< 2 $\mu\text{m}$	24,83
Molybdänsulfid	< 1 $\mu\text{m}$	14,43

Aus den Tabellen 1 bzw. 2 ist deutlich ersichtlich, daß die erfindungsgemäß eingesetzten Elemente sowohl in elementarer Form als auch in Form von Verbindungen einen deutlich günstigeren Einfluß in bezug auf Zersetzungsreaktionen aufweisen als z.B. die Elemente Eisen, Molybdän, Ruthenium und Wolfram. Die Sk2(10)-Werte liegen bei den erfindungsgemäß eingesetzten Elementen erheblich über 100, bei katalytisch aktiven Werkstoffen deutlich unter 100. Insbesondere im Fall des Einsatzes von Titan bzw. Titanverbindungen setzen exotherme Reaktionen erst genauso spät und mit gleicher Intensität wie in einer Lösung ohne jegliche Zugabe von Werkstoffen ein.

Zu erwähnen ist, daß die in der Tabelle 2 aufgeführten Metallverbindungen, wie ersichtlich, keine einheitlichen Teilchengrößen aufweisen. Dadurch ist zwar eine absolute



-15-

Gegenüberstellung der Sk2 (10)-Werte nicht möglich, dennoch läßt sich aus der Tabelle 2 deutlich die Tendenz ablesen, daß selbst bei unterschiedlichsten Teilchengrößen die erfindungsgemäß eingesetzten Titan- und Chromverbindungen deutlich bessere Werte ergeben als andere Metallverbindungen.

In der folgenden Tabelle wird der Einfluß des Einsatzes von an sich katalytische Effekte aufweisenden Werkstoffen gezeigt, die mit nichtkatalytischen Substanzen beschichtet wurden. Gemessen wurden bei diesen Versuchen Beilagscheiben aus verschiedenen Grundmaterialien. Im Falle von Beschichtungen betrug die Schichtdicke jeweils zumindest 2  $\mu\text{m}$ .

Tabelle 3: Zugabe von Beilagscheiben beschichtet/nicht beschichtet:

Grundmaterial	Beschichtung	Sk2 (10)
(Blindwert "BW")	-	160,80
Baustahl	Nickel	144,46
Baustahl	Chrom	141,49
Baustahl	NiCr + ZrO <sub>2</sub>	110,62
Edelstahl 1.4571	-	72,56
Baustahl	-	37,82

Auch aus dieser Tabelle ist der günstige Einfluß der Elemente Nickel, Chrom und Zirkonium ersichtlich. Der im Vergleich zu Nickel und Chrom leicht abfallende Sk2 (10)-Wert der Beschichtung mit NiCr und Zirkonoxid beruht auf einer mangelhaften Beschichtung der Probe.

Durch eine Beschichtung von billigeren Materialien wie z.B. Baustahl mit den erfindungsgemäß eingesetzten Materialien können somit in besonders wirtschaftlicher Weise das Entstehen und das Ausmaß von exothermen Reaktionen in Lösungen der Cellulose in wäßrigen Aminoxiden hintangehalten werden.

PATENTANSPRÜCHE:

- 1) Verfahren zur Herstellung cellulosischer Formkörper, bei welchem eine Suspension von Cellulose in einer wässrigen Lösung eines tertiären Aminoxides in eine formbare Lösung übergeführt wird, die durch ein Formgebungswerkzeug extrudiert und in ein Fällbad geführt wird, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest ein Teil des mit der formbaren Lösung in Kontakt befindlichen Materials von Apparaten und Rohrleitungen zum Transport und zur Verarbeitung der Lösung bis zu einer Tiefe von zumindest  $0,5\text{ }\mu\text{m}$ , vorzugsweise größer als  $1\text{ }\mu\text{m}$ , gerechnet von der Oberfläche, zu mindestens 90% zumindest ein Element aus der Gruppe von Titan, Zirkonium, Chrom und Nickel in elementarer Form und/oder in Form von Verbindungen enthält, mit der Maßgabe, daß der Rest des Materials keines der Elemente Kupfer, Molybdän, Wolfram oder Kobalt enthält.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindungen der Elemente deren Oxide, Carbide, Nitride, Boride und/oder Silicide enthalten sind.
- 3) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Teil der mit der formbaren Lösung in Kontakt befindlichen Materialien zumindest teilweise schichtförmig aufgebaut ist, wobei die oberste, mit der Lösung in Kontakt befindliche Schicht zu mindestens 90% das zumindest eine Element enthält und diese Schicht auf einen Werkstoff, der zu mehr als 10% andere Elemente und/oder Verbindungen enthält, aufgebracht ist.
- 4) Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die mit der Lösung in Kontakt befindlichen Materialien in jenen Teilen von Apparaten und Rohrleitungen in einer Tiefe von zumindest  $0,5\text{ }\mu\text{m}$  das zumindest eine Element enthalten, in welchen die formbare Lösung stillsteht oder sich nur mit geringer Geschwindigkeit weiterbewegt.

5) Verwendung von zumindest einem Element aus der Gruppe von Titan, Zirkonium, Chrom und Nickel in elementarer Form und/oder in Form von Verbindungen in mit einer formbaren Lösung der Cellulose in einem Gemisch aus einem tertiären Aminoxid und Wasser in Kontakt stehenden Materialien von Apparaten und Rohrleitungen in der Oberflächenschicht, die mit der formbaren Lösung in Kontakt steht, in einem Anteil von zumindest 90% bis zu einer Tiefe von zumindest 0,5  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise von größer als 1  $\mu\text{m}$ .

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/AI 95/00133

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 D01F2/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 D01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
------------	--	-----------------------

A	LENZINGER BERICHTE, no. 9, September 1994 LENZING, AUSTRIA, pages 81-89, H. FIRGO ET AL. 'KRITISCHE FRAGEN ZUR ZUKUNFT DER NMMO-TECHNOLOGIE' see page 87, column 1, line 1 - page 89, column 2, line 10; figures 20-29 ---	1-5
A	WO,A,95 08010 (LENZING AKTIENGESELLSCHAFT) 23 March 1995 cited in the application ---	
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- 'E' earlier document but published on or after the international filing date
- 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

'&' document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 February 1996

Date of mailing of the international search report

12.02.1996

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Tarrida Torrell, J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/AI 95/00133

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DAS PAPIER, vol. 40, no. 12, 1986 pages 615-618, F. A. BUIJTENHUIJS ET AL. 'The Degradation and Stabilization of Cellulose Dissolved in N-Methylmorpholine-N-Oxide (NMMO)' cited in the application -----</p>	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/AI 95/00133

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9508010	23-03-95	AT-A- 185793	15-10-94
		AU-B- 7222394	03-04-95
		CA-A- 2149219	23-03-95
		CZ-A- 9501245	15-11-95
		EP-A- 0670917	13-09-95
		FI-A- 952332	12-05-95
		GB-A- 2286591	23-08-95
		NO-A- 951877	11-05-95
		PL-A- 308896	04-09-95
-----			

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen

PCT/AI 95/00133

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 D01F2/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 D01F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	LENZINGER BERICHT, Nr. 9, September 1994 LENZING, AUSTRIA, Seiten 81-89, H. FIRGO ET AL. 'KRITISCHE FRAGEN ZUR ZUKUNFT DER NMMO-TECHNOLOGIE' siehe Seite 87, Spalte 1, Zeile 1 - Seite 89, Spalte 2, Zeile 10; Abbildungen 20-29 ---	1-5
A	WO, A, 95 08010 (LENZING AKTIENGESELLSCHAFT) 23. März 1995 in der Anmeldung erwähnt ---	
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\* A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\* E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\* L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\* O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\* P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\* T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\* X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\* Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\* &\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. Februar 1996

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

12.02.1996

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Tarrida Torrell, J

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen

PCT/A/ 95/00133

## C(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DAS PAPIER,  Bd. 40, Nr. 12, 1986  Seiten 615-618,  F. A. BUIJTENHUIJS ET AL. 'The  Degradation and Stabilization of Cellulose  Dissolved in N-Methylmorpholine-N-Oxide  (NMMO)'  in der Anmeldung erwähnt  -----</p>	



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/AI 95/00133

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-9508010	23-03-95	AT-A- 185793	15-10-94
		AU-B- 7222394	03-04-95
		CA-A- 2149219	23-03-95
		CZ-A- 9501245	15-11-95
		EP-A- 0670917	13-09-95
		FI-A- 952332	12-05-95
		GB-A- 2286591	23-08-95
		NO-A- 951877	11-05-95
		PL-A- 308896	04-09-95
<hr/>			

